

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт химии

Кафедра аналитической химии

Направление подготовки (Химия)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

Применение метода транспортного восстановления для синтеза  
систем  $\text{Fe}_2\text{S}_{3-x}$ ,  $\text{CuFeS}_{2-x}$  и  $\text{CuFe}_2\text{S}_{3-x}$

Студентка 2 курса А.А. Козлова

Уровень/ступень подготовки: магистратура

И.о. заведующего кафедрой:

д.х.н., профессор С.С. Ермаков

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор В.Г. Семенов

Санкт-Петербург

2016 год

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>1. Литературный обзор.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Сульфидные соединения железа .....</b>	<b>5</b>
1.1.1 Пирит $\text{FeS}_2$ .....	5
1.1.2 Грейгит (мельниковит) $\text{Fe}_3\text{S}_4$ .....	6
1.1.3 Халькопирит $\text{CuFeS}_2$ .....	7
1.1.4 Кубанит $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ .....	8
1.1.5 Обобщение основных свойств сульфидов железа .....	10
<b>1.2 Метод химических транспортных реакций .....</b>	<b>11</b>
1.2.1 Явление химического и частичного химического транспорта. ....	11
1.2.2 Процессы транспортного восстановления (ПТВ) .....	13
1.2.3 Применение метода ПТВ для синтеза пленочных структур .....	14
1.2.4 Бескислородные системы и возникающие при этом проблемы .....	15
<b>1.3 Методы анализа .....</b>	<b>17</b>
1.3.1 Рентгенофазовый анализ.....	17
1.3.2 Мессбауэровская спектроскопия .....	18
<b>2. Экспериментальная часть.....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Исходные вещества .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Используемое оборудование.....</b>	<b>22</b>
<b>2.3 Синтез грейгита (<math>\text{Fe}_2\text{S}_3</math>) .....</b>	<b>22</b>
<b>2.4 Проведение процесса транспортного восстановления .....</b>	<b>23</b>
<b>2.5 Получение халькопирита <math>\text{CuFeS}_{2-x}</math> .....</b>	<b>24</b>
<b>2.6 Определение соотношения <math>\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}</math> фотоколориметрическим методом с ортофенантролином .....</b>	<b>25</b>
<b>3. Обсуждение результатов .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 Установление принципиальной возможности восстановления сульфида железа методом транспортного восстановления.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2 Получение синтетического халькопирита (<math>\text{CuFeS}_2</math>) из <math>\text{CuS}</math> и <math>\text{Fe}_2\text{S}_3</math> методом транспортного восстановления. ....</b>	<b>33</b>
<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>38</b>

<i>Благодарности.....</i>	<i>39</i>
<i>Список литературы .....</i>	<i>40</i>
<i>Приложение.....</i>	<i>44</i>

## **Введение**

Химия магнитных материалов – одно из наиболее активно развиваемых направлений современной науки, в последние годы привлекающее все большее внимание исследователей из различных областей химии, физики, биологии и медицины [1, 2].

Халькогениды железа – это огромное семейство соединений, в котором встречаются материалы с различным типом проводимости (проводники, полупроводники и диэлектрики) и различными магнитными свойствами (ферри- и ферромагнетики, антиферромагнетики и парамагнетики).

Среди магнитных наноматериалов сульфидные соединения железа, такие как магнетит, гематит, грейгит и халькопирит, уже давно изучаются и в настоящее время широко используются в микроэлектронике и медицине. Например, предполагается их использование в качестве контрастного агента в магниторезонансной томографии, в адресной доставке лекарств, а также в различных устройствах записи и хранения информации, сенсорах. Основными требованиями здесь являются простота синтеза, нетоксичность, химическая стабильность. В отличие от оксидов, наночастицы сульфидов железа сложнее синтезировать из-за сильной зависимости свойств от соотношения Fe/S и температуры синтеза. Также они больше подвержены деградации и окислению на воздухе.

**Целью настоящей работы** является разработка подхода к модифицированию общего содержания серы в следующих фазовых композициях: грейгита ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ), халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) и кубанита ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ) методом транспортного восстановления.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Проверить применимость метода транспортного восстановления для целенаправленного регулирования содержания серы в вышеперечисленных соединениях.
2. Исследовать физико-химические свойства полученных соединений.

## 1. Литературный обзор

### 1.1 Сульфидные соединения железа

Сульфиды переходных металлов используются в металлургии, в производстве полупроводников, аналитической химии [3]. Некоторые физические свойства сульфидов переходных металлов, такие как магнитные, механические, термоэлектрические - уникальны. Наибольшее число сульфидных соединений образует железо. Сверхпроводники на основе железа представляют огромный интерес для понимания сверхпроводимости. Особенно интересны сульфиды железа из-за их магнитных свойств.

Тройные халькогенидные соединения в последнее время привлекли большое внимание в связи с их важными физическими и химическими свойствами и перспективой потенциальных применений в солнечной энергетике и спинтронике [1-12]. Типичные представители тройных халькогенидных систем - соединения  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{CuFeS}_2$ . Это полупроводники с очень широким распределением запрещенной зоны от 3,5 до 0,6 эВ [13]. Они хорошо изучены и поликристаллические тонкие пленки некоторых из этих соединений используют в элементах солнечных батарей [14]. Использование полупроводниковых нанокмпозитов в солнечных батареях может снизить их стоимость и повысить их эффективность. Эффективность солнечных элементов, изготовленных из кремния близка к значению коммерчески доступных кристаллических кремниевых устройств [15]. Нанокристаллы халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  в последнее время привлекли особое внимание ученых. Были синтезированы тонкие пленки [16], нанопроволоки [17], сферические частицы [18] и нанокристаллы [19-21] для исследования свойств этого соединения с учетом возможных применений в фотогальванических, термоэлектрических и устройствах спинтроники. Было обнаружено, что наночастицы халькопирита имеют большую ширину запрещенной зоны (1,2 эВ), чем объемный халькопирит (0,6 эВ) [21].

#### 1.1.1 Пирит $\text{FeS}_2$

Пирит— один из самых распространенных сульфидов. Большие его залежи сосредоточены в месторождениях гидротермального происхождения, особенно в серноколчеданных залежах, осадочных и метаморфических породах. В осадочных породах пирит образуется в закрытых морских бассейнах, подобных Чёрному морю, в

результате осаждения сероводорода. Кроме того, пирит в небольших количествах образуется при магматических процессах.

Твёрдость по шкале Мооса 6—6,5 единиц (уменьшается при повышении содержания никеля); плотность 4,9—5,2 г/см<sup>3</sup>, теплопроводность = 47,8±2,4 Вт/(м К) при T=300 К; температура плавления 1177—1188 °С. Нерастворим в воде. Парамагнетик.

Пирит имеет кристаллическую решетку типа NaCl, в которой ионы серы сильно сближены между собой с образованием анионной пары  $[S_2]^{2-}$  (рис.1). Расстояние между атомами серы в этих группах равно 2.05 Å. Параметр решетки  $a = 5.418$  Å. Группы ориентированы своими осями по диагоналям малых кубов, причем так, что они не пересекаются между собой. Железо занимает положения соответствующие положениям Na в структуре NaCl.

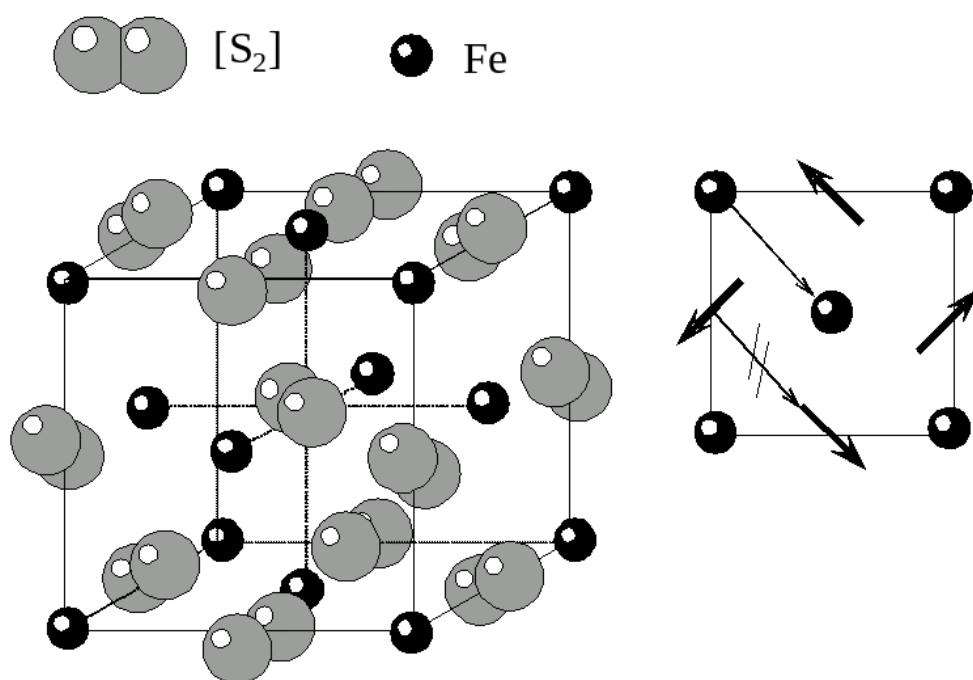


Рисунок № 1. Кристаллическая структура пирита.

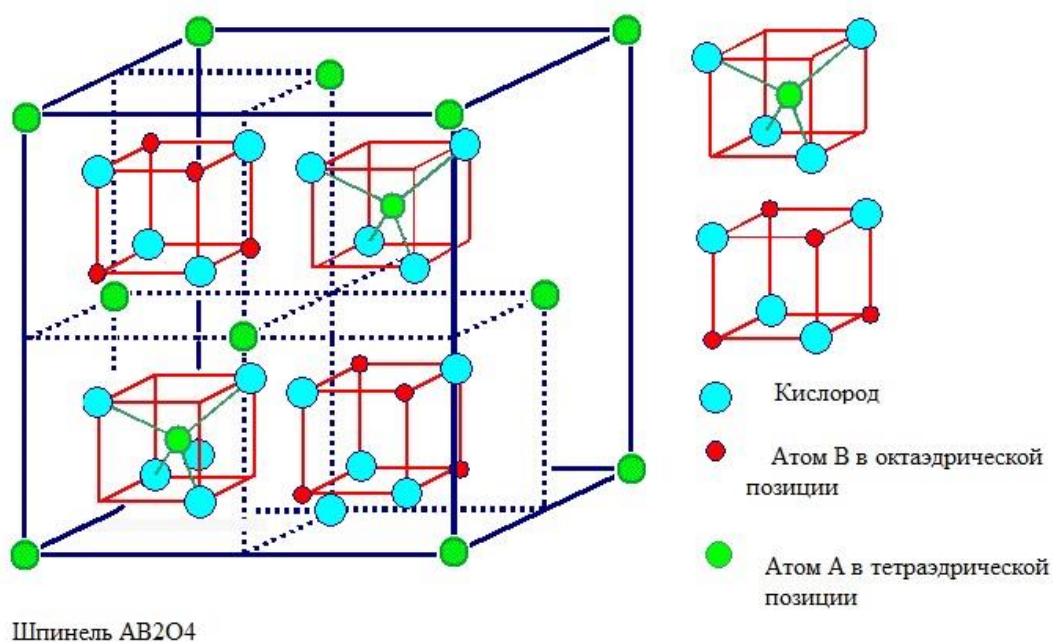
### 1.1.2 Грейгит (мельниковит) $Fe_3S_4$

Грейгит широко распространён в осадочных породах, включая современные илистые почвы, обогащённых органическим веществом. Встречается в озёрных глинистых отложениях, богатых сульфидами ленточных глинах, в аркозовых песках. В отложениях современных горячих источников встречается с макинавитом и пиритом.

Твердость по шкале Мооса 4-4.5 единиц; устойчив ниже 180—200°; плотность 4,05 г/см<sup>3</sup>; сильномагнитный.

По структуре грейгит ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) является структурным аналогом магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). В стехиометрическом составе  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  состоит из 32 атомов серы и 24 атомов железа [12].

Грейгит имеет кристаллическую структуру обращенной шпинели [27]. Шпинель простейшего типа отвечает химической формуле  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , где буквами А и В обозначены двухвалентный и трехвалентный катионы. Кристаллическая структура шпинели образована плотнейшей кубической упаковкой анионов кислорода, в которой катионы частично заполняют тетраэдрические и октаэдрические позиции. Элементарная ячейка содержит 32 аниона, 8 катионов в тетраэдрических позициях и 16 катионов в октаэдрических позициях (рисунок 2). В приложении А приведены данные по кристаллографической структуре грейгита.



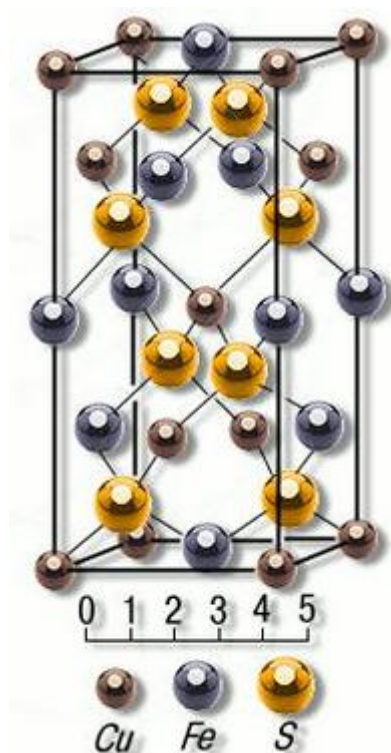
**Рисунок № 2.** Кристаллическая структура шпинели.

### 1.1.3 Халькопирит $\text{CuFeS}_2$

Соединение  $\text{CuFeS}_2$  – это магнитный полупроводник со структурой халькопирита [28–31]. Имеет низкое значение энергии оптической щели (0.5-0.6 эВ)

[31] и очень высокую температуру Нееля ( $T_N = 823 \text{ K}$ ); твердость по шкале Мооса 3,5 - 4 единиц; плотность – от 4,1 до 4,3 г/см<sup>3</sup> [28,29].

Кристаллическая структура  $\text{CuFeS}_2$  тетрагональная, с параметрами  $a = 5.29 \text{ \AA}$  и  $c = 10.41 \text{ \AA}$  [32]. Атомы металлов Cu и Fe почти идеально расположены в тетраэдрах с четырьмя соседними ионами серы. Слои Fe и Cu разделены слоями серы (рисунок 3). Известно, что, по крайней мере, два ионных состояния возможны в халькопирите  $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$  и  $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}(\text{S}^{2-})_2$  [32,33]. В приложении Б приведены данные по кристаллографической структуре халькопирита.



**Рисунок № 3.** Кристаллическая структура халькопирита.

#### 1.1.4 Кубанит $\text{CuFe}_2\text{S}_3$

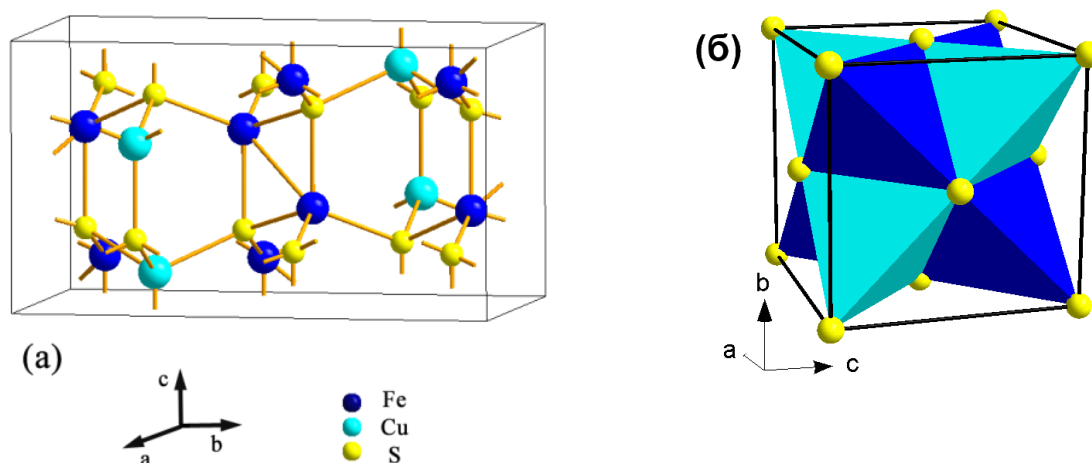
Кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  – представитель тройных соединений халькогенидов, обладающий необычными физическими свойствами. В природе минерал кубанит встречается в материнской породе халькопирита и пирротина. В настоящее время в литературе немного данных о синтезе этого минерала в лабораторных условиях.[34]

Природный кубанит обладает орторомбической структурой ( $Pc2n$   $a = 6.467 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.11 \text{ \AA}$  и  $c = 6.23 \text{ \AA}$ ) [34–38]. Катионы находятся в тетраэдрическом окружении



атомов серы (рисунок 4а). Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  занимают соседние грани тетраэдра, существует быстрый электронный обмен между этими ионами [39,40]. Согласно данным нейтронной дифракции [41] магнитные моменты атомов железа имеют ферромагнитное упорядочение. При комнатной температуре магнитный момент железа  $3.2 \mu\text{B}$  на атом, в то время как атомы меди немагнитны [41]. Измерения электрического сопротивления показали, что природный кубанит - полупроводник [38]. При высоких давлениях  $3.4 - 5.8 \text{ ГПа}$  происходит структурный фазовый переход из орторомбической в гексагональную структуру типа  $\text{NiAs}$  [38,39]. Сильное уменьшение объема элементарной ячейки (на 29%) при этом переходе объясняется изменением координации катионов от тетраэдрической в октаэдрическую и значительным уменьшением связей металл – металл [39].

При нагревании выше  $200^\circ\text{C}$  орторомбический кубанит переходит в кубическую форму (изокубанит), и этот процесс необратим при охлаждении [42–44]. В природных минералах чистый изокубанит в отсутствие халькопирита встречается редко. Обычно его обнаруживают в кристаллических включениях в халькопирите [45]. В структуре высокотемпературного кубанита атомы серы образуют кубическую плотную упаковку, в то время как атомы металлов заполняют тетраэдрические узлы. Пространственная группа  $F\bar{3}m$ ,  $a = 5.296 \text{ \AA}$ ,  $Z = 1 \frac{1}{2}$  (рисунок 4б) [37].



**Рисунок № 4.** Кристаллическая структура кубанита (а) и изокубанита (б). На рисунке (а) синие шары – атомы железа, голубые – медь. На рисунке (б) синим и голубым показаны тетраэдры, образованные атомами металлов в  $4c$  и  $4d$  положениях соответственно.

В такой структуре возможны два кристаллографически эквивалентных (зеркально отраженных) положения металла 4с ( $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ) и 4d ( $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ). Когда атомы металла занимают одно из этих положений, то расстояние между ними  $3.75\text{\AA}$ . Однако, если они занимают соседние 4с и 4d узлы, то в этом случае расстояние до ближайшего соседнего металла становится  $2.65\text{\AA}$ , что меньше чем в кубаните ( $2.8\text{\AA}$ ). Вероятность заполнения 4с и 4d узлов видимо зависит от условий синтеза. В элементарной ячейке допускается только 4 атома металла, соответственно атомы железа и меди случайным образом распределены по катионным узлам, поэтому изокубанит проявляет парамагнитные свойства [42]. В отличие от орторомбической формы в изокубаните отсутствует электронный обмен между ионами железа. При комнатной температуре с помощью Мессбауэровской спектроскопии, установлено, что изокубанит не проявляет какого – либо магнитного упорядочения [40]. В приложении В и Г приведены данные по кристаллографическим структурам кубанита и изокубанита соответственно.

#### *1.1.5 Обобщение основных свойств сульфидов железа*

Структурные и физические свойства сульфидов железа представлены в Таблице 1. Из всех соединений магнитные свойства при комнатной температуре проявляются только у пирита, грейгита, халькопирита, кубанита. При этом благодаря своему широкому распространению в осадочных породах и простоте получения в лабораторных условиях пирит исследовался достаточно интенсивно в отличие от грейгита. Из-за трудности выделения чистого образца из породы, его метастабильности, а также из-за трудности синтеза чистых (однофазных) образцов, исследования магнитных свойств грейгита не давали надёжных данных о его магнитной структуре.

**Таблица 1.** *Свойства основных минералов сульфидов железа [3].*

Название минерала	Тип кристаллической решетки	Электрические свойства	Магнитные свойства
Троилит (FeS)	Гексагональная, типа – NiAs	Проводник	Антиферромагнетик $T_N=588\text{K}$

Пирит ( $\text{FeS}_2$ )	Кубическая, типа NaCl	Полупроводник	Диамагнетик
Марказит ( $\text{FeS}_2$ )	Орторомбическая структура	Полупроводник	Диамагнетик
Грейгит ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ )	Кубическая, типа шпинели $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	Полуметалл	Ферримагнетик $T_C \sim 600\text{K}$
Халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ )	Тетрагональная	Полупроводник	Антиферромагнетик $T_N = 823\text{K}$
Кубанит ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ )	Орторомбическая	Полупроводник	Ферромагнетик.
Изокубанит ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ )	Кубическая	Полупроводник	Парамагнетик

## 1.2 Метод химических транспортных реакций

### 1.2.1 Явление химического и частичного химического транспорта.

Химическими транспортными реакциями называют обратимые гетерогенные реакции, сопровождающиеся переносом исходного твердого вещества из одной температурной зоны в другую в результате образования и разложения газообразных промежуточных соединений.

Принцип метода был подробно описан в работе Г. Шеффера [46]. Согласно его теории «сущность химических транспортных реакций заключается в том, что твердое или жидкое вещество А, взаимодействуя с каким-либо газообразным веществом по обратимой реакции, образует только газообразные продукты, которые после переноса в другую часть системы при изменении условий равновесия разлагаются с выделением вещества А».

$$iA_{(тв,ж)} + kB_{(г)} + \dots = jC_{(г)} + \dots \quad (1.1)$$

Необходимым условием осуществления переноса вещества наряду с обратимостью гетерогенной реакции является наличие градиентов концентраций реагентов. Они могут возникнуть за счет разности температур или же при изменении соотношения давлений

газообразных веществ, а также при наличии разности свободных энергий Гиббса образования двух твердых или жидких веществ - исходного и полученного в результате транспортной реакции.

Достоинством транспортных реакций является возможность проведения всех операций в стерильных условиях, поскольку эти реакции проходят в замкнутом объеме и без больших количеств реагентов. Кроме того, обеспечивается чистота полученного образца из-за того, что между слоями реагентов находятся перегородки.

Транспортные химические реакции применяют для очистки веществ, получения монокристаллов металлов и неметаллов, для повышения срока службы ламп накаливания, создания полупроводниковых материалов.

Процессы переноса твердых веществ некоторыми газами изучались еще в XIX веке. Бунзен, изучая вулканические газы, указал на возможность переноса гематита в токе хлористого водорода по реакции:



В магматическом флюиде при высоком давлении протекает прямая реакция, при выходе же газов на поверхность равновесие смещается влево и образуется твердый  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Немного позже, используя аналогичные гетерогенные реакции, французский химик Сен-Клер Девиль, работавший над синтезом минералов, наблюдал в атмосфере  $\text{HCl}$  перенос окислов  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  [46].

Новый этап в изучении этих процессов начался, когда в промышленности возникла потребность в получении металлов высокой чистоты. До этого в области исследований химического транспорта происходило накопление отдельных фактов.

В 1928 году Ван-Аркель и де-Бур разработали йодидный метод очистки металлов, который используется и сейчас [46]. Этот метод основан на следующих реакциях:



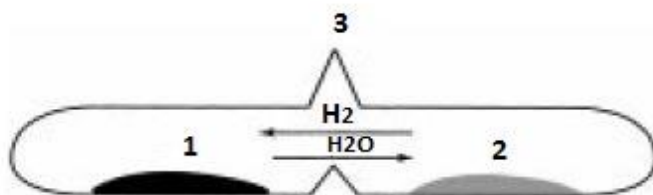
Получающиеся пары иодида диффундируют к раскаленной подложке (или проволоке) где и разлагаются, а нелетучие примеси остаются в исходном образце

металла. Весь процесс в целом реализуется как замкнутая сама на себя совокупность двух химических реакций, где диффузия отвечает за доставку реагентов к реакционным зонам.

### 1.2.2 Процессы транспортного восстановления (ПТВ)

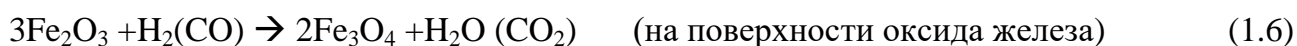
Процессы частичного химического транспорта или процессы транспортного восстановления (ПТВ) были изучены на примерах систем  $\text{Mg-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  [47].

Дисперсные материалы на основе оксидов переходных металлов имеют большое значение в современных технологиях. Свойства таких материалов сильно зависят от степени дисперсности и макроструктурной организации, которые определяются условиями их химического синтеза. Методом частичного транспорта можно получать структуры с различной степенью дисперсности и плавно изменять их фазовый и химический состав. Процесс химического транспорта проводили в стеклянной ампуле объемом 10-15 см<sup>3</sup> при температурах 670-870 К. Исходный оксид металла ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и металл восстановитель (Mg) размещали в разных концах ампулы, там же размещали 2-3 мг воды в запаянном стеклянном капилляре, откачивали воздух и запаивали ампулу (рисунок 5). После этого ампулу нагревали в трубчатой печи до температуры опыта в течение заданного времени.



**Рисунок № 5.** 1.Образец оксида железа, 2. Металл-восстановитель - Mg, 3.Ввод

Если в такую ампулу поместить малое количество транспортного агента ( $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CO}_2$ ), то при температурах выше 670 К начинают протекать следующие реакции:





Процесс восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не останавливается на стадии образования  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а протекает до образования металлического железа, при условии, что металл-восстановитель взят в достаточном количестве.

Задавая количество транспортного агента (воды), можно проводить процесс с нужной скоростью и гарантированно получать любой бинарный фазовый комплекс в ряду  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{FeO}$ - $\text{Fe}$ . В Таблице 2 представлены данные по получению смесей  $\text{FeO}_x$  фаз с заданным отношением  $\alpha = \text{Fe(II)}/(\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)})$ .

**Таблица 2.** *Количества реагентов и величины расчетной ( $\alpha_t$ ) и экспериментальной ( $\alpha_{ex}$ ) степеней восстановления  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$  в процессах транспортного восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . [47]*

$M_{\text{Mg}}$ (мг)	$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (мг)	$M_{\text{H}_2\text{O}}$ (мг)	$\alpha_t$	$\alpha_{ex}$
6,8	156,8	0,22	0,289	0,293
8,0	159,6	1,0	0,333	0,351
9,6	160,4	1,1	0,400	0,457
11,9	160,1	1,0	0,464	0,467
15,3	160,3	1,1	0,603	0,560
21,3	160,1	0,9	0,887	0,780

### 1.2.3 Применение метода ПТВ для синтеза пленочных структур

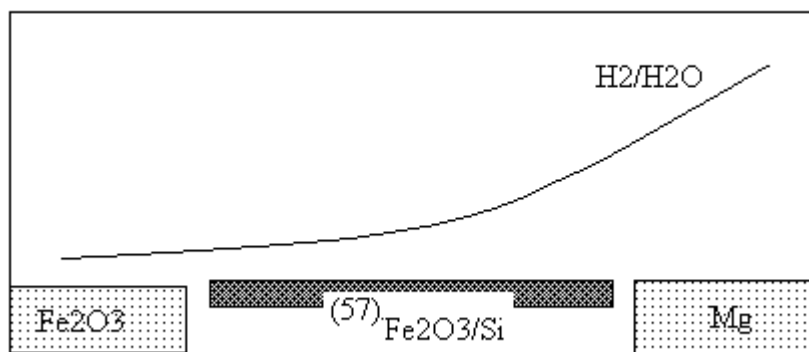
В последнее десятилетие было доказано, что наноразмерные вещества имеют отличные свойства от свойств объемных структур [48]. Физико-химические свойства трехмерных наноструктур оксида железа хорошо изучены, тогда как свойства нанослоев оксида железа мало изучены из-за отсутствия возможностей синтеза таких наноструктур. Поэтому разработка методов синтеза двумерных наноструктур оксидов и исследование их свойств являются актуальными. Одним из таких методов получения является процесс транспортного восстановления.

В статье профессора Поварова В.Г. использовались пленки состава  $^{57}\text{FeO}_x/\text{Si}$ . Эти пленки  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Si}$  были получены путем прокаливания на воздухе при 873 К в

течение 1 часа пленок ( $^{57}\text{Fe-C}/\text{Si}$ ), изготовленных методом магнетронного напыления [48]. Толщина пленки на поверхности подложки составляла около 50 атомных слоев.

Процесс проводили в стеклянной или кварцевой ампуле при температурах 650-900 К и общем давлении транспортного агента ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $10^5$  Па. Было установлено, что данным методом можно воспроизводимо получать фазы оксидов железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{C}$  [48].

Навеску окислителя массой 1-2 г ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) размещали в одном конце ампулы, затем между ними помещали исходную наноструктуру (пластинку  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ). Эквивалентную навеску восстановителя ( $\text{Mg}$ ,  $\text{FeO}$ ) помещали в противоположном конце ампулы. Затем в нее вносили 0.5-1 мг воды в запаянном стеклянном капилляре, откачивали воздух и запаивали. Схема процесса и расположение реагентов показана на рисунке № 6.



**Рисунок № 6.** Расположение реагентов при получении пространственно-упорядоченных наноструктур в стационарном состоянии процесса транспортного восстановления. Кривая на рисунке качественно передает изменение отношения  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  по длине ампулы.

#### 1.2.4 Бескислородные системы и возникающие при этом проблемы

В методе транспортного восстановления могут участвовать не только оксиды, но и сульфиды, селениды, теллуриды. Например, в методе синтеза пирита Вёлера ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) или при получении сусального золота  $\text{SnS}_2$  ( $\text{Sn} + \text{S} + \text{Hg} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) образование крупных кристаллов обеспечивается транспортными реакциями, в которых участвует образующийся при нагревании хлористый водород.

Для теллуридов цинка и хрома в качестве переносчика использовался йод.



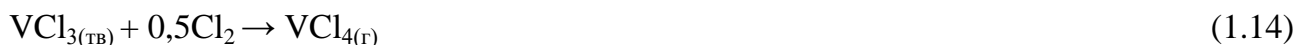
В результате реакции получали хорошо образованные кристаллы CrTe. При этом, если в исходном веществе содержится избыток хрома, то в присутствии йода транспорт хрома происходит в более горячую зону, в то время как теллурид хрома переносится в холодную. Таким образом, происходит разделение этих веществ.

В качестве примеров транспорта селенидов можно привести реакции:



Таким же образом может быть осуществлен перенос GaSe.

Применение метода транспортного восстановления возможно и в случае галогенидов. Обычно галогениды обладают давлением насыщенного пара при низких температурах. Применение транспортных реакций позволяет осуществить перенос галогенидов в области низких температур, когда давление насыщенного пара еще незначительно.



Транспортные реакции можно применять не только к вышеперечисленным соединениям. Для этого нужно найти обратимую реакцию, в процессе которой каждая из составных частей исходного вещества может быть переведена в газовую. Таким образом, можно подобрать соответствующие транспортные реакции для соединений других типов, например силикатов, фосфатов, карбонатов:





В целом можно выделить две важнейшие проблемы, возникающие при переходе к бескислородным системам в процессах транспортного восстановления. Первая относится к необходимости тщательной дегазации всех элементов и реагентов системы от следов кислорода. Если этого не сделать, то в продуктах восстановления будут присутствовать примеси оксидов и вообще кислородсодержащих соединений. Вторая проблема состоит в выборе транспортного агента. В оксидных системах можно использовать воду, гидроксиды металлов (кроме щелочных металлов), карбонаты. Для восстановления сульфидов эти объекты не подходят, поскольку содержат кислород. Логично было бы использовать сероводород, но его трудно дозировать. Мы остановили свое внимание на хлориде аммония. При нагревании данное соединение распадается сначала на аммиак и хлороводород. При температурах опыта (600-800<sup>0</sup>С) идет дальнейший распад до водорода (транспортный агент) и азота. К этому моменту пары HCl уже связываются с магнием, образуя дополнительные количества водорода и нелетучий хлорид магния. Азот также образует с магнием нелетучий нитрид.

В целом можно сказать, что выбор транспортного агента для проведения процесса транспортного восстановления в бескислородных системах является строго индивидуальным и требует отдельного рассмотрения в каждом конкретном случае.

### **1.3 Методы анализа**

#### *1.3.1 Рентгенофазовый анализ*

Идентификацию фаз порошков проводили методом рентгеновской порошковой дифракции в Ресурсном Центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Съемка проводилась на дифрактометре Bruker "D2 Phaser" с кобальтовым анодом.

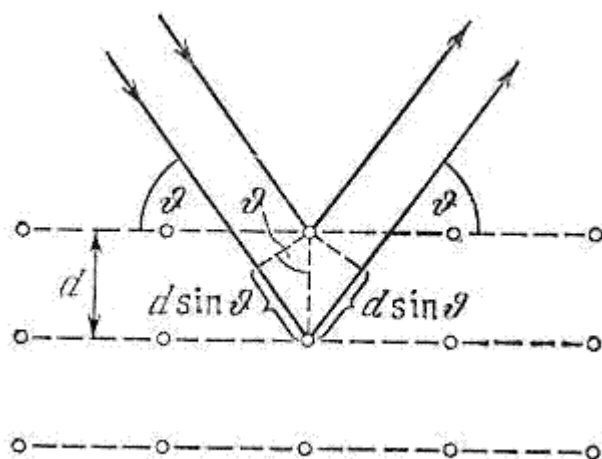
Одним из основных и наиболее распространенных методов изучения структуры различных материалов является рентгенофазовый анализ.

Рентгеновские лучи при прохождении через материал взаимодействуют с электронами в атоме, что приводит к рассеиванию радиации. Если атомы организованы в кристаллическую структуру, и расстояние между атомами равно длине волны, в рентгеновском излучении будет наблюдаться усиливающаяся и

ослабляющая интерференция. Это приводит к дифракции, где рентгеновское излучение связано с расстояниями между атомами, организованными в кристаллическую структуру, называемыми плоскостями. Каждый набор плоскостей имеет специфическое межплоскостное расстояние и дает характеристический угол дифрагированных лучей. Соотношение между длиной волны, межатомными расстояниями и углами описывается уравнением Брэгга:

$2d_x \sin \theta_{m_x} = m_x \lambda$ , где  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения,  $\theta_{m_x}$  - углы падения рентгеновских лучей,  $d_x$  - межплоскостные расстояния,  $m_x = 1, 2, \dots$  - целые числа.

Если известна длина излучаемой волны (в зависимости от типа рентгеновского источника и при применении монохроматора), и угол измерен с помощью дифрактометра, то с помощью уравнения Брэгга может быть вычислено межплоскостное расстояние [49] (рис. 7)



**Рисунок № 7. Дифракция Рентгеновских лучей в кристалле [49]**

### 1.3.2 Мессбауэровская спектроскопия

Спектры регистрировали на спектрометре WISSEL в лаборатории «Аналит прибор». Источником  $\gamma$ -квантов служил изотоп  $^{57}\text{Co}$  в матрице родия, с активностью 30 мКи. Величины химического сдвига ( $\delta$ ) определялись относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . Все измерения проводили при комнатной температуре.

Эффект ядерного гамма-резонанса был открыт в 1958 г. Р. П. Мессбауэром. Под этим названием часто объединяют явления испускания, поглощения и рассеяния

$\gamma$ -квантов ядрами атомов без затраты энергии на отдачу ядер. Открытый Мессбауэром эффект привел к созданию на его основе нового ядерно-физического метода, названного мессбауэровской спектроскопией (МС) или как её часто называют  $\gamma$ -резонансной спектроскопией (ГРС).

Аналитическая информативность мессбауэровской спектроскопии определяется тем, ядро мессбауэровского атома является высокочувствительным зондом, у которого энергия ядерных подуровней изменяется в зависимости от электронного окружения ядра, а также от внутренних и внешних электрических и магнитных полей.

Этот сравнительно простой в экспериментальном отношении метод не только предоставляет широкие возможности в исследовании и анализе структуры и электронных свойств твердых тел, но и является эффективным методом вещественного анализа твердофазных образцов, даже с учетом ограниченного числа мессбауэровских изотопов.

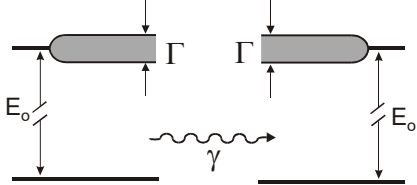
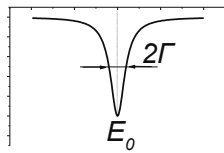
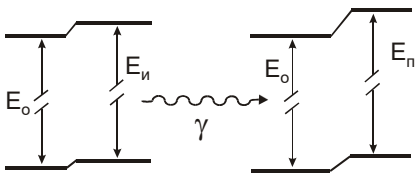
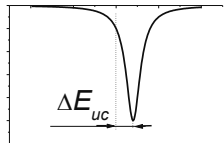
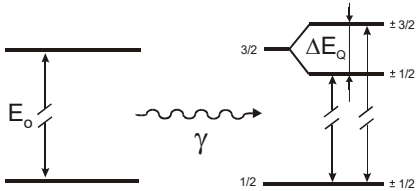
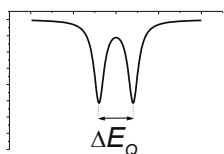
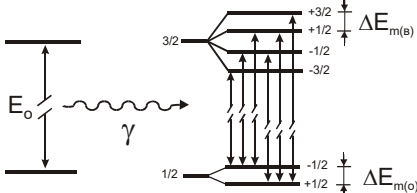
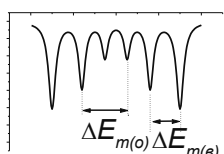
Мессбауэровские спектры несут информацию о большом числе взаимодействий, многие из которых связаны с химической природой мессбауэровского атома и его ближайшего окружения. Связь эта является косвенной потому, что химические свойства атома обуславливаются его внешними электронами, которые экранированы от мессбауэровского ядра внутренними электронами. В Таблице 2 приведен перечень важных для аналитических целей основных параметров мессбауэровских спектров, схемы ядерных уровней, демонстрирующие влияние рассматриваемых параметров, и соответствующие этим схемам формы мессбауэровских спектров. В качестве резонансных ядер рассматриваются ядра наиболее широко используемых мессбауэровских изотопов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ . У этих изотопов основное состояние ядра имеет спин  $I_0=1/2$ , а возбужденное  $I_v=3/2$  [58].

Достоинства метода:

- Мессбауэровский спектр – источник сведений об электронной оболочке резонансного атома и его локальном окружении в твердом теле. Спектральные параметры (изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, магнитное сверхтонкое поле) позволяют охарактеризовать состояние не только самого мессбауэровского атома, но и соседей, с которыми он образует химические связи.

- «Динамические параметры» Мессбауэровского спектра (f-фактор, доплеровский сдвиг второго порядка, эффект Гольданского-Карягина) позволяют получать разнообразную информацию о тепловых колебаниях, как отдельных атомов, так и атомных группировок в структуре твердого тела.

**Таблица № 3. Основные параметры Мессбауэровских спектров [50]**

Мессбауэровский Параметр	Схемы энергетических уровней и переходов для изотопов $^{57}\text{Fe}$ и $^{119}\text{Sn}$ Источник (И) Поглотитель (П)	Определяемый из Мессбауэровского спектра на поглощение параметр
<b>Ширина резонансной линии:</b>		
<b>Изомерный (химический) сдвиг:</b>		
<b>Квадрупольное расщепление:</b>		
<b>Магнитное расщепление:</b>		

- Интенсивность резонансного поглощения (площадь спектра), зависит от содержания мессбауэровского элемента, что позволяет проведение количественных определений. Являясь неdestructивным методом физико-химической диагностики, мессбауэровская спектроскопия обеспечивает получение данных, непосредственно относящихся к веществу в твердом состоянии.

- Мессбауэровская спектроскопия – инструмент исследования быстрых процессов. Это становится возможным благодаря сравнительно малому, по химическим меркам, времени жизни мессбауэровского уровня.

- Мелкокристаллические и рентгеноаморфные вещества пригодны для изучения методом мессбауэровской спектроскопии. В случае веществ, способных находиться в магнитноупорядоченном состоянии, мессбауэровские спектры позволяют охарактеризовать гранулометрический состав наночастиц [51] .

## **2. Экспериментальная часть**

### **2.1 Исходные вещества**

В процессе синтеза  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , использовались следующие реагенты:

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (чда)

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (чда)

Дистиллированная вода

Для получения  $\text{CuFeS}_2$  использовались следующие реагенты:

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (чда)

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (чда)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (чда)

Стружка Mg

Гидроксиламин солянокислый 10% водный раствор

Ортофенантралин солянокислый 1% водный р-р

Ацетат натрия 25% водный раствор

Соляная кислота 10% водный раствор

Дистиллированная вода

### **2.2 Используемое оборудование**

Сушильный шкаф

Вакуумный сушильный шкаф

Водоструйный насос

Муфельная печь

Плитка

Фотоколориметр

### **2.3 Синтез грейгита ( $\text{Fe}_2\text{S}_3$ )**

Синтез проходил следующим образом:  $\text{FeCl}_3$  растворили в дистиллированной воде. Далее раствор осаждали раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  до прекращения выпадения осадка. Отстоявшийся раствор сливали с осадка, затем его тщательно промывали дистиллированной водой, фильтровали через фильтр Шотта. Далее, отмытый осадок переносился в колбу с притертой крышкой и высушивался в сушильном шкафу

вначале при температуре 80°C в течение 8 часов, затем под вакуумом при температуре 110°C в течение 10 часов.

Реакцию синтеза можно представить следующим образом:



Полученные образцы были рентгеноаморфными.

#### 2.4 Проведение процесса транспортного восстановления

Суть процесса транспортного восстановления состоит в реакции металлического Mg с сероводородом с образованием водорода и сульфида магния.

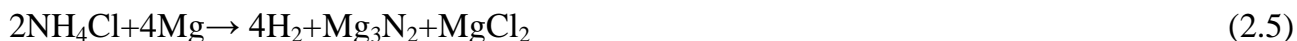


Водород диффундирует к сульфиду и восстанавливает его с образованием сероводорода.



Образующийся сероводород снова диффундирует к магнию и таким образом замыкает транспортный цикл. Процесс идет либо до полного израсходования магния, либо до полного восстановления сульфида. В качестве транспортного агента использовали 1-2 мг воды или аналогичное количество хлорида аммония.

Реакции этих веществ с магнием приводят к образованию водорода и нелетучих продуктов:



Использование хлорида аммония приводит к большим затратам магния, но зато позволяет избежать загрязнения системы кислородом. Навеска магния составляла 20-40 мг, навеска образца сульфида 200-400 мг, внутренний объем пробирки 10-15 мл. Процесс проводили в ампулах из стекла марки «Пирекс» при температуре 650°C.

Ампулы перед запаиванием предварительно вакуумировали при помощи водоструйного насоса.

## 2.5 Получение халькопирита $\text{CuFeS}_{2-x}$

В качестве метода получения  $\text{CuFeS}_{2-x}$  использовался метод транспортного восстановления. Ранее было установлено, что процесс транспортного восстановления сопровождается быстрым формированием кристаллической структуры превосходящий по скорости те же процессы при простом спекании.

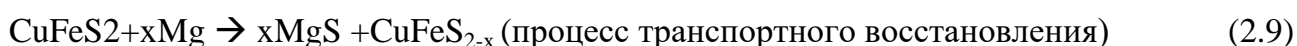
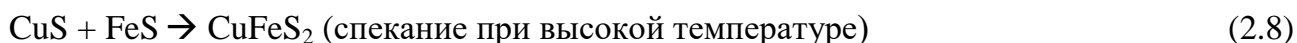
На первой стадии синтеза получали порошок сульфида меди  $\text{CuS}$ . Для этого навеску  $\text{CuSO}_4$  массой 25 г растворили в 1 л дистиллированной воды, подкислили раствор соляной кислотой до  $\text{pH}=5$ . Далее раствор осаждали раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  до прекращения выпадения осадка. Отстоявшийся раствор сливали с осадка, затем его тщательно промывали дистиллированной водой, фильтровали через фильтр Шотта. Далее, отмытый осадок переносился в колбу с притертой крышкой и высушивался в сушильном шкафу вначале при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 8 часов, затем под вакуумом при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 10 часов. На каждой стадии синтеза следили за тем, чтобы  $\text{pH}$  не превышал 5.

Реакцию синтеза можно представить следующим образом:



Затем в стеклянные ампулы помещались навески  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  и металла-восстановителя  $\text{Mg}$ . Затем пробирку запаивали и помещали в муфельную печь на  $700^\circ\text{C}$  на 3 часа.

Реакции синтеза можно представить следующим образом:



Полученные образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции и Мёссбауэровской спектроскопии.



## 2.6 Определение соотношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ фотоколориметрическим методом с ортофенантролином

Навеску образца массой 10 мг помещали в мерную колбу на 100 мл, доливали 10 мл 10% раствора соляной кислоты и аккуратно нагревали на плитке, не доводя до кипения до полного растворения навески. Затем колбу доливали водой до метки и перемешивали. Предварительно готовили 2 мерные колбы на 50 мл. В первую колбу добавляли 5 мл 25% раствора ацетата натрия, 2 мл 10% раствора гидроксиламина солянокислого и 1 мл 1% раствора ортофенантролина солянокислого. Во вторую колбу добавляли те же растворы в тех же количествах за исключением растворов гидроксиламина. Из колбы с растворенной навеской отбирали 1 мл раствора и помещали в колбы с реагентами. При этом сначала пробу помещали в колбу без гидроксиламина. Колбы с аликвотами доливали водой до метки и перемешивали. Все действия должны производиться быстро, чтобы избежать частичного окисления  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  до момента образования фенантролинового комплекса.

Фотоколориметрирование проводили на длине волны 490 нм (зеленый светофильтр) относительно раствора сравнения. В качестве раствора сравнения использовали растворы исходных реагентов, взятых в тех же количествах, но без добавления ортофенантролина.

Степень восстановления по железу рассчитывали по формуле:

$\alpha = D_2/D_{2+3}$ , где  $D_2$  – оптическая плотность раствора в колбе без добавления гидроксиламина,  $D_{2+3}$  – оптическая плотность в колбе с восстановителем.

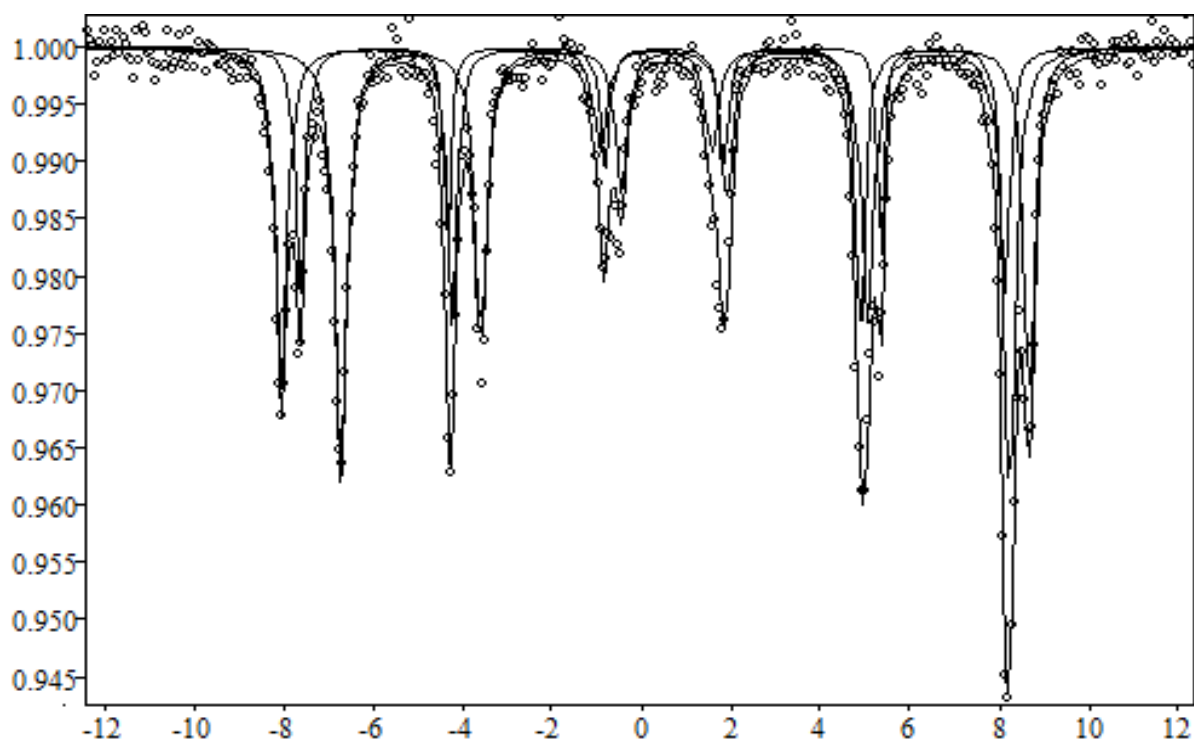
### 3. Обсуждение результатов

#### 3.1 Установление принципиальной возможности восстановления сульфида железа методом транспортного восстановления

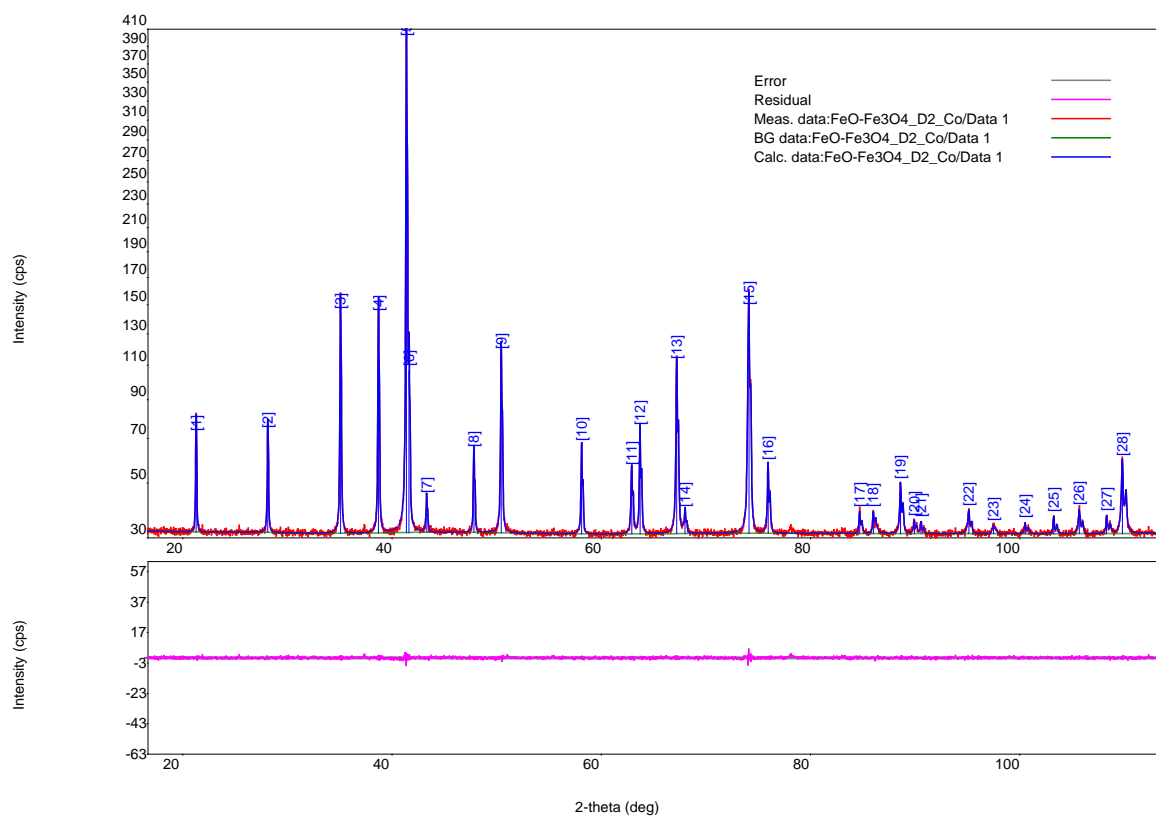
Процесс транспортного восстановления был изначально предложен для регулировки соотношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в железо-оксидных композициях. Было показано, что в зависимости от количества взятого металл-восстановителя (Mg) можно варьировать указанное соотношение в диапазоне 0-100%. Для проверки данного утверждения мы провели собственный эксперимент по получению смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  заданного состава из исходной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Помимо освоения навыков метода данный эксперимент преследовал еще одну цель. Мы хотели оценить эффективность методов Мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа для контроля за ходом процесса. На рисунках 8 и 9 представлены результаты восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Навеска исходного оксида составляла 200 мг, навеска Mg 8 мг, навеска транспортного агента ( $\text{H}_2\text{O}$ ) – 1мг. Согласно расчёту мы должны были получить смесь магнетита и гематита в весовом отношении 153.1:41.6, что соответствует 21.4 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в конечной смеси. На практике массовая доля  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составила 30.4 % по данным РФА и 27.7 % по данным Мессбауэровской спектроскопии. Этот результат является типичным для использования жидкой воды в качестве исходного транспортного агента. Заниженная степень восстановления наблюдается из-за того, что часть металла-восстановителя затрачивается на восстановление воды до водорода.

В целом же можно констатировать, что предложенный метод ПТВ действительно применим к регулировке соотношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в оксидных системах, а применяемые методы контроля пригодны для этой цели.

<i>Секстеты</i>				
#	IS(mm/s)	QS(mm/s)	Heff(T)	%
1	0.256+/-0.003	0.081+/-0.006	48.993+/-0.026	27.66
2	0.710+/-0.003	-0.025+/-0.005	46.452+/-0.018	44.94
3	0.373+/-0.003	0.202+/-0.005	51.981+/-0.020	27.40



**Рисунок 8.** Мессбауэровский спектр результатов восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Фаза	Формула	%вес	Идентификационный номер
Магнетит	$\text{Fe}_{2.938}\text{O}_4$	69.6(4)	01-086-1345
Гематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	30.43(19)	01-080-2377

**Рисунок 9.** РФА результатов восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Перед началом экспериментов с бинарными сульфидами мы должны были убедиться, что процесс ПТВ применим к сульфидам. Для этого необходимо было выполнить ряд предварительных экспериментов и провести расчеты.

В Таблице 4 представлены термодинамические характеристики сульфидов железа, меди и магния.

**Таблица 4.** Термодинамические характеристики сульфидов железа, меди и магния.

Название вещества	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(моль*К)	$C_p$ , Дж/(моль*К)
MgS	-347	50,3	46.0
Mg	0	32.7	25.0
CuS	-53.1	66	48
$\text{Cu}_2\text{S}$	-79	121	76.3
Cu	0	33.2	24.4
FeS	-100	60.3	50.5
$\text{FeS}_2$	-163	52.9	62.2
Fe	0	27.2	25.0
$\text{H}_2\text{S}$	-21	205.7	35.0
$\text{H}_2$	0	130.5	28.5

$\Delta G$  реакции рассчитывали по формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.1)$$

$$\Delta H = \Delta H^0 + \Delta C_p(T - T^0) \quad (3.2)$$

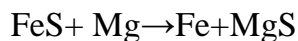
$$\Delta S = \Delta S^0 + \Delta C_p \ln(T/T^0) \quad (3.3)$$

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_i \cdot \eta_i \quad (3.4)$$

$$\Delta S^0 = \sum \Delta S^0_i \cdot \eta_i \quad (3.5)$$

$$\Delta C_p = \sum C_{pi} \cdot \eta_i \quad (3.6)$$

В качестве примера рассмотрим основную реакцию:

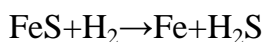


$$\Delta H^0 = -247000 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S^0 = -15.5 \text{ Дж/К*моль}$$

$$\Delta C_p = -4.5 \text{ Дж/К*моль}$$

$$\text{Тогда } \Delta G = -247000 + 20 \cdot (T - T^0) + 4.5T \cdot \ln(T/T^0)$$

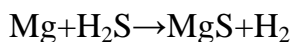


$$\Delta H^0 = 79000 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S^0 = 42.1 \text{ Дж/К*моль}$$

$$\Delta C_p = -19 \text{ Дж/К*моль}$$

$$\text{Тогда } \Delta G = 79000 - 61.1 \cdot (T - T^0) + 19T \cdot \ln(T/T^0)$$



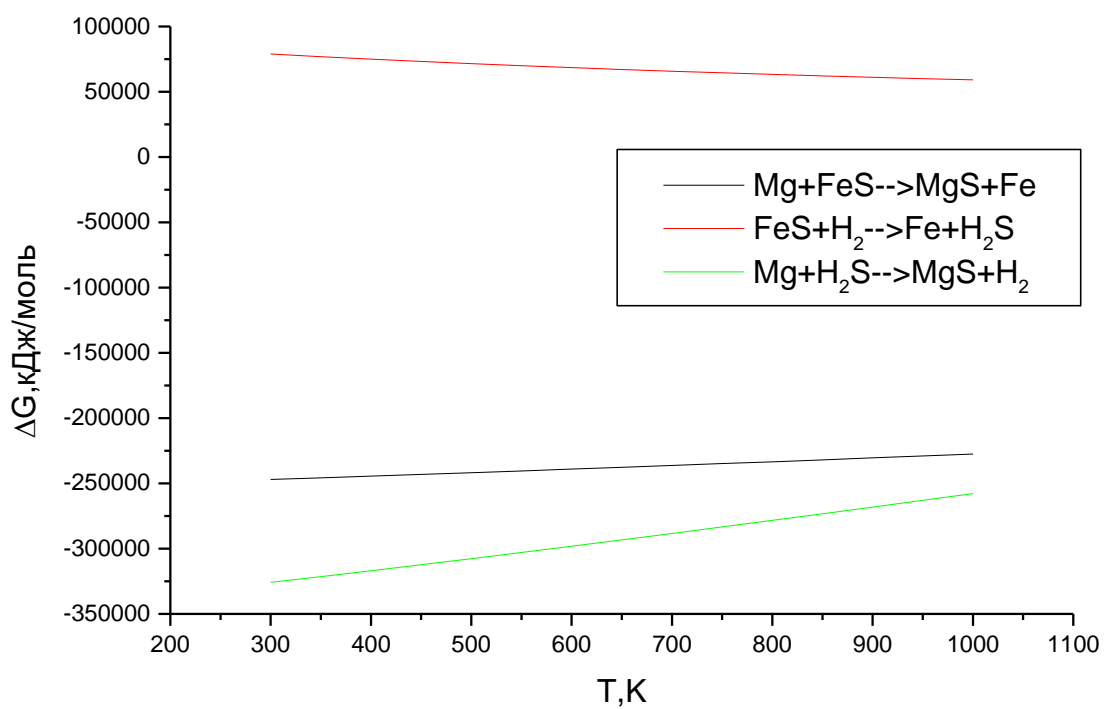
$$\Delta H^0 = -326000 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S^0 = -57.6 \text{ Дж/К*моль}$$

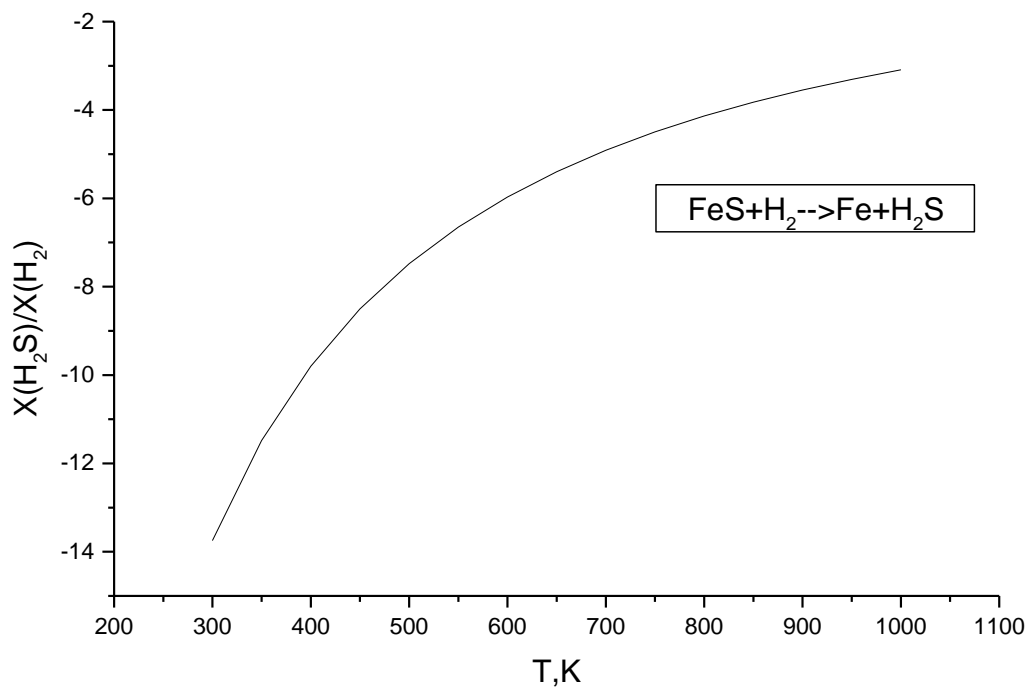
$$\Delta C_p = 14.5 \text{ Дж/К*моль}$$

$$\text{Тогда } \Delta G = -326000 + 72.1 \cdot (T - T^0) + 14.5T \cdot \ln(T/T^0)$$

Можно видеть, что суммарная реакция термодинамически выгодна во всем диапазоне температур (рисунок 10). При этом реакция восстановления сульфида водорода термодинамически невыгодна, если брать вещества в стандартном состоянии. Отношение равновесных мольных долей  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  как функция температуры для данной реакции показана на рисунке 11. Можно видеть, что при температуре выше  $600^\circ\text{C}$  мольная доля сероводорода превышает  $10^{-4}$ . Как показывает практика этого достаточно для эффекта термодинамического сопряжения с реакцией  $\text{Mg} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MgS} + \text{H}_2$ . Однако надо иметь в виду, что скорость такого процесса будет не велика, поскольку только 0,01% транспортного агента обеспечивает перенос серы от сульфида железа к магнию.



**Рисунок 10.** Зависимость  $\Delta G$  реакции от температуры



**Рисунок 11.** Отношение равновесных мольных долей  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  как функции температур

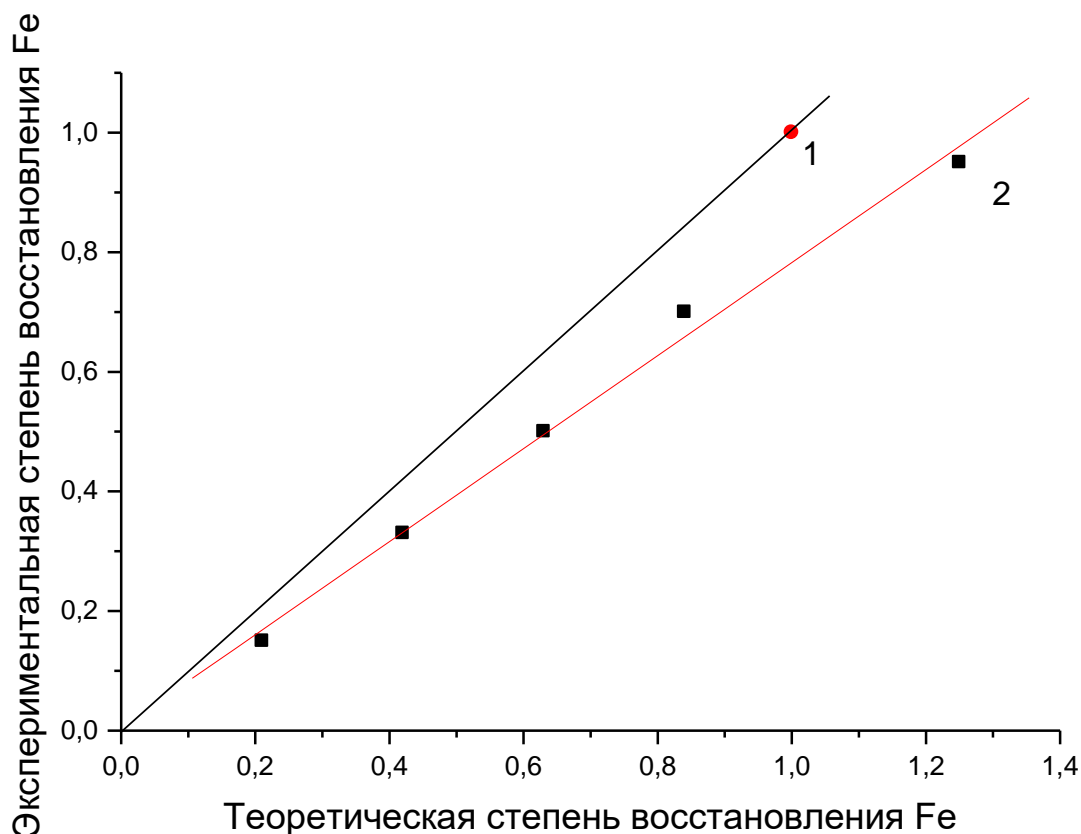
Если вместо FeS взять другие сульфиды, то изменение свободной энергии Гиббса соответствующего процесса будет еще более отрицательным. При практически нулевых изменениях энтропии реакции и теплоемкости это означает, что восстановление этих сульфидов также термодинамически выгодно до металлов.

После оценочных расчетов можно перейти к выполнению экспериментов. В экспериментах использовали сульфид железа III ( $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ), который восстанавливали различными количествами магния с целью получения различных фазовых композиций в ряду FeS –  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ . В Таблице 5 представлены результаты экспериментов:

**Таблица 5.** *Результаты экспериментов различных фазовых композиций в ряду FeS –  $\text{Fe}_2\text{S}_3$*

Навеска $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , мг	Навеска Mg, мг	Теоретическая степень восстановления Fe	Экспериментальная степень восстановления Fe
208±0,1	5±0,1	0,21	0,15±0,02
208±0,1	10±0,1	0,42	0,33±0,02
208±0,1	15±0,1	0,63	0,50±0,03
208±0,1	20±0,1	0,84	0,7±0,04
208±0,1	30±0,1	1,25	0,95±0,05

Степень восстановления получилась ниже ожидаемой (рисунок 12). Мы объясняем это тем, что в качестве исходного транспортного агента использовалась вода, которая необратимо связывала часть металла-восстановителя. Другой возможно более важной причиной является невозможность полной осушки исходного сульфида от воды. При работе с оксидными системами осушка достигалась путем прокаливания оксидов при высокой температуре. В случае с сульфидами это приводит к необратимому окислению парами воды, которые находятся во внутренних образцах рентгеноаморфных образцов. Практически это означает, что количество восстановителя для достижения нужной степени восстановления должно быть больше теоретического.



**Рисунок 12.** Зависимость экспериментальной степени восстановления  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  от теоретической степени.

Параметры корреляционного уравнения:

$$\alpha_{\text{эксп}} = 0,777 \cdot \alpha_{\text{теор}} + 0.005$$

$$\text{Коэффициент корреляции} = 0.996$$

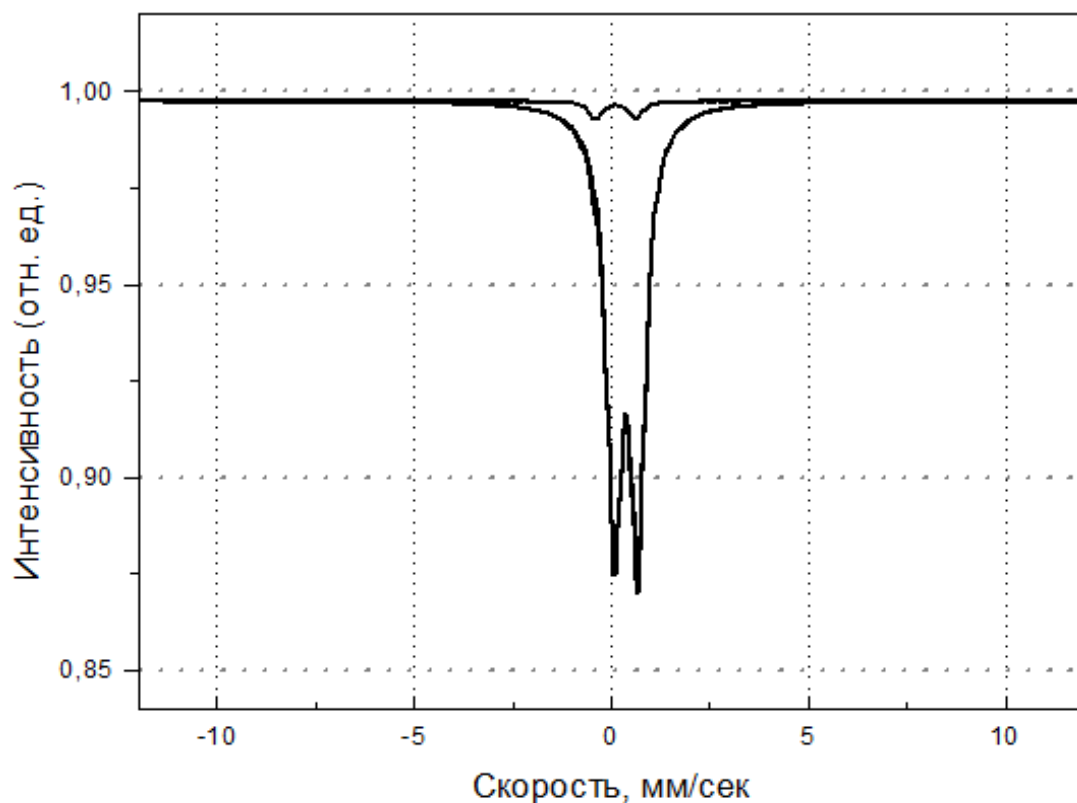
Для оценки избыточного количества восстановителя можно использовать отличие углового коэффициента корреляционного уравнения от единицы:

$$1/0.77 = 1.3$$

Это означает, что количество  $\text{Mg}$  следует брать на 30% больше теоретического.

Наличие кислородсодержащей фазы в образцах железа неоднократно подтверждалось методами рентгеновской дифракции и Мессбауэровской спектроскопии. Так на рисунке 13 представлен Мессбауэровский спектр восстановленного образца  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , на котором идентифицирована примесь  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ .





Дуплеты			
#	IS(mm/s)	QS(mm/s)	%
1	0.370+/-0.004	0.599+/-0.008	96.70
2	0.104+/-0.087	1.027+/-0.191	3.30

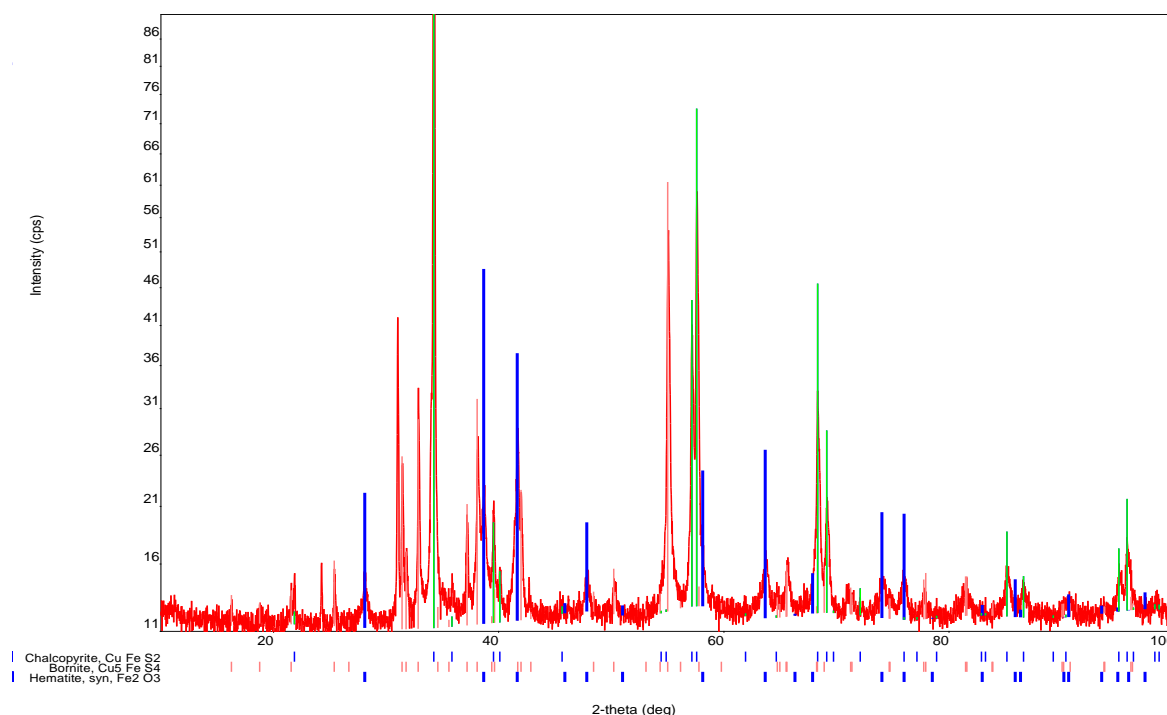
**Рисунок 13.** Мессбауэровский спектр восстановленного  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  с примесью  $\text{Fe}_2\text{O}_4$

### **3.2 Получение синтетического халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) из $\text{CuS}$ и $\text{Fe}_2\text{S}_3$ методом транспортного восстановления.**

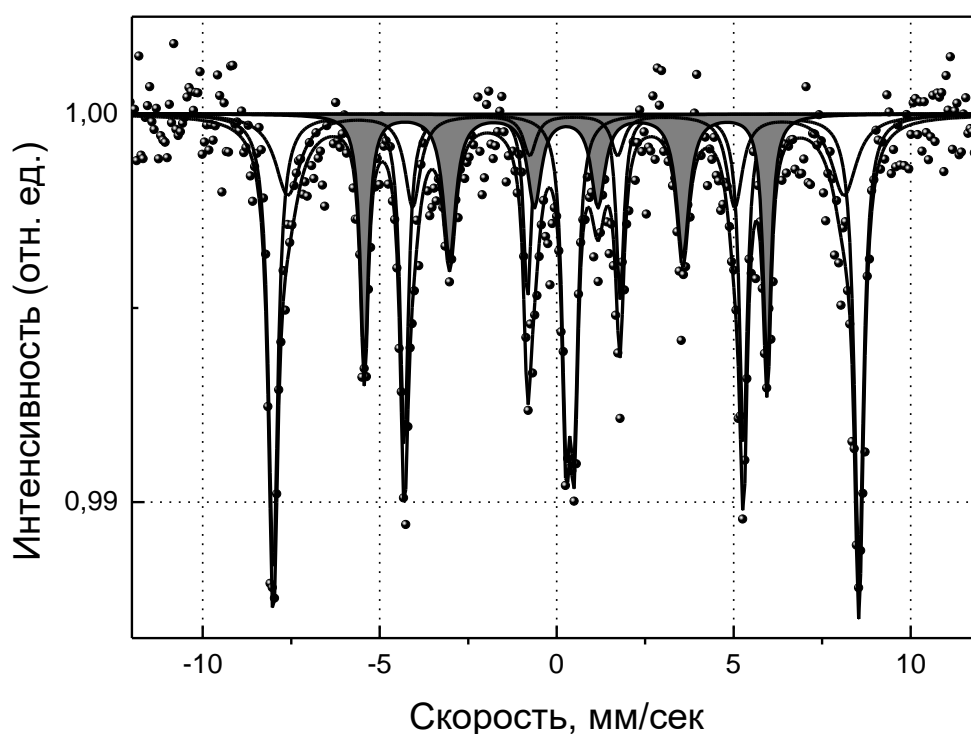
В предыдущих работах посвящённых ПТВ железо-оксидных систем было отмечено, что процесс восстановления сопровождается взаимным диспергированием образующихся фаз и их кристаллизации. На явление кристаллизации аморфных фаз в присутствии транспортного агента указывал еще Г. Шеферд. Этот процесс был назван им минерализацией. Движущей силой данного процесса является стремление твердой фазы к упорядочиванию и уменьшению общей поверхности. В случае двухфазных композиций, происходит не только минерализация, но и взаимное диспергирование

фаз. Под взаимным диспергированием мы понимаем явление перемешивания двух твердых фаз путем их размещения друг в друге. Это объясняется тем, что избыточная поверхностная энергия на границе твердое / твердое намного меньше, чем на границе твердое – газ [52]. В целом можно констатировать, что процесс транспортного восстановления активизирует процессы кристаллизации и диспергирования, протекающие одновременно с изменением химического состава. Это должно приводить к формированию кристаллических пространственно-однородных фазовых композиций. С целью проверки данного предположения были выполнены два принципиальных эксперимента. Исходным веществом для первого эксперимента послужил природный халькопирит, предоставленный сотрудником кафедры геологии Санкт-Петербургского горного университета Д.А. Петровым. На рисунках 14 и 15 представлены результаты Мессбауэровской спектроскопии и РФА после ПТВ.

Фаза	Формула	Идентификационный номер
Халькопирит	$\text{Cu Fe S}_2$	01-075-6866
Борнит	$\text{Cu}_5 \text{Fe S}_4$	00-042-0586
Гематит	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	01-076-8401



**Рисунок 14.** РФА природного халькопирита после восстановления



Дуплеты			
#	IS(mm/s)	QS(mm/s)	%
1	0.378+/-0.012	0.233+/-0.020	11.23

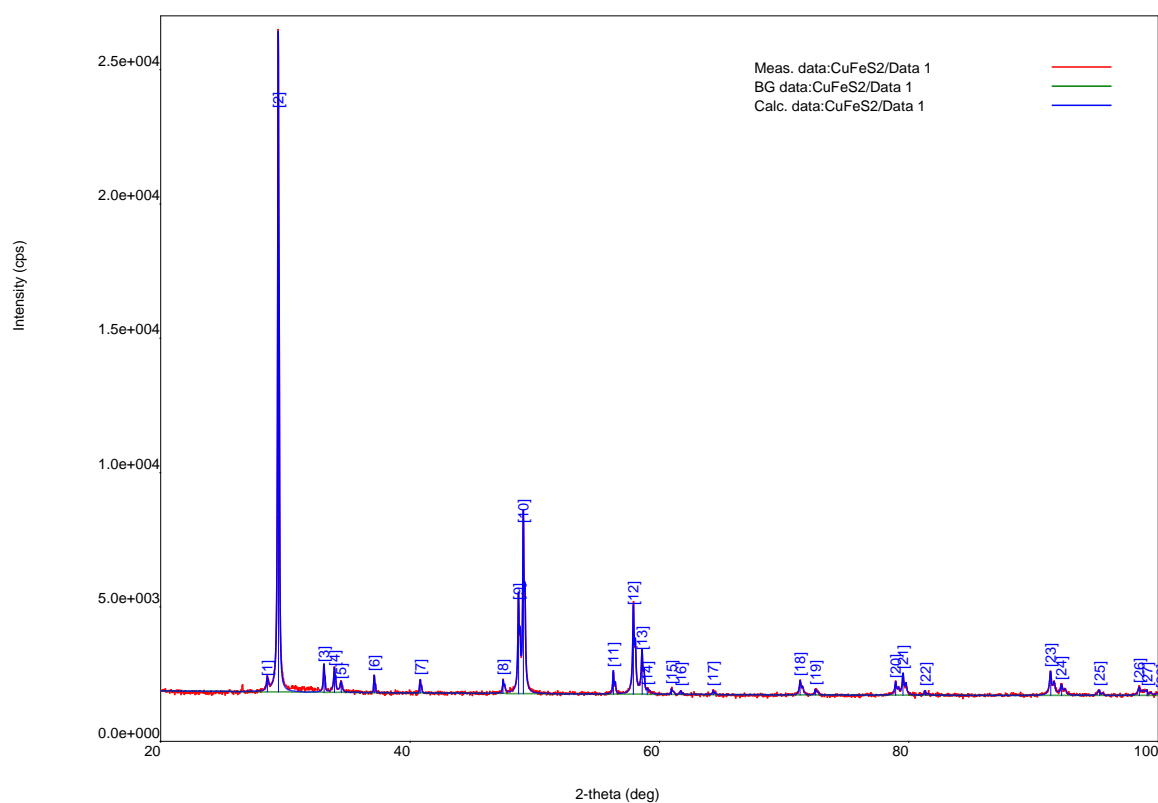
Секстеты				
#	IS(mm/s)	QS(mm/s)	Heff(T)	%
1	0.372+/-0.005	0.216+/-0.011	51.272+/-0.045	56.45
2	0.262+/-0.012	0.012+/-0.023	35.354+/-0.068	25.28
3	0.297+/-0.052	0.002+/-0.104	47.101+/-0.449	7.04

**Рисунок 15.** Мессбауэровский спектр природного  $\text{CuFeS}_2$  после восстановления в режиме ПТВ, серым цветом выделена фаза халькопирита

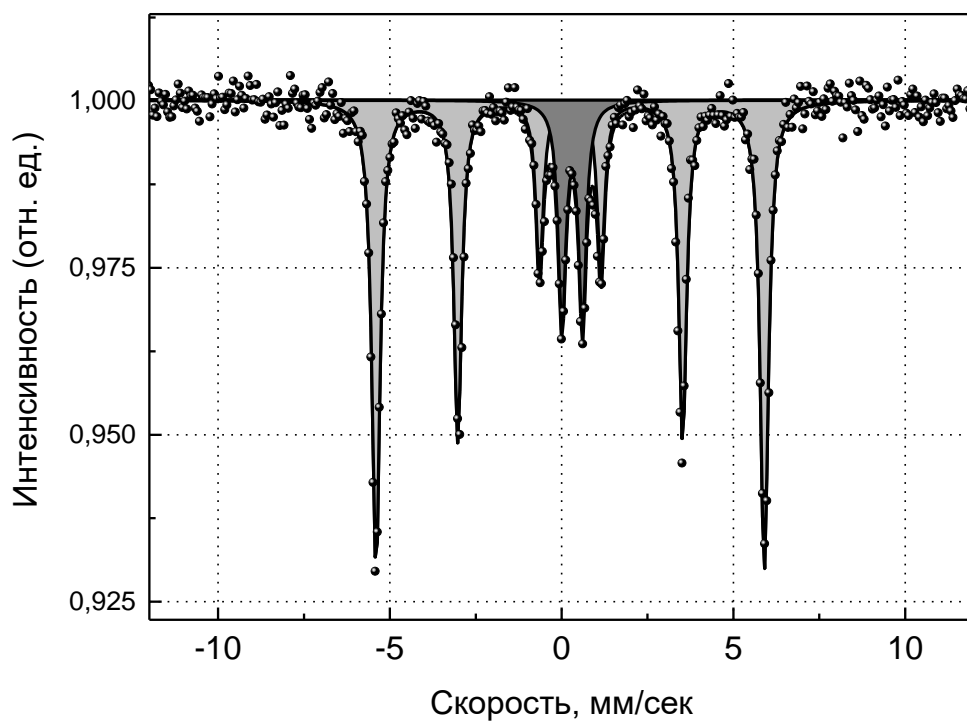
Можно видеть, что ПТВ протекает и в этом случае. В результате образуются обогащенные медью фазы. Это вполне понятно, поскольку сульфид меди восстанавливается легче, чем сульфид железа. Важно отметить, что образующиеся при этом фазы по своим кристаллографическим параметрам похожи на исходный халькопирит. Это означает что (несмотря на убыль серы) распада системы на два сульфида и металл не происходит.

В следующем эксперименте методом ПТВ регулировалась смесь двух рентгеноаморфных сульфидов: меди (II) и железа (III). Количество магния соответствует образованию из исходной смеси FeS. В идеале из двух сульфидов должен получиться халькопирит, причем мы рассчитывали на кристаллическую его форму. На рисунках 16 и 17 представлены спектры соответствующего образца. Можно видеть, что халькопирит был получен. Этот результат открывает широкие возможности для применения метода транспортного восстановления в синтезе тройных сульфидов на основе железа.

Фаза	Формула	Идентификационный номер
Халькопирит	$\text{Cu Fe S}_2$	01-083-0983
Пирит	$\text{Fe S}_2$	03-065-1211



**Рисунок 16.** РФА синтезированного халькопирита после восстановления



Дуплеты			
#	IS(mm/s)	QS(mm/s)	%
1	0.307+/-0.005	0.597+/-0.010	17.75

Секстеты				
#	IS(mm/s)	QS(mm/s)	Heff(T)	%
1	0.250+/-0.002	0.002+/-0.004	35.109+/-0.013	82.25

**Рисунок 17.** Мессбауэровский спектр синтезированного  $\text{CuFeS}_2$  после восстановления в режиме ПТВ

## ВЫВОДЫ

1. Теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность транспортного восстановления сульфидов железа и меди магнием при температурах 600-800°C.
2. Методом транспортного восстановления в системе  $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{-Mg-H}_2$  получен ряд двухфазных композиций  $\text{FeS/Fe}_2\text{S}_3$  с соотношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в диапазоне от 0 до 4.
3. Предложен новый метод синтеза халькопирита из смеси рентгеноаморфных сульфидов ( $\text{CuS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ), основанный на транспортном восстановлении исходной смеси металлическим магнием с парами воды в качестве транспортного агента.
4. Показана эффективность методов рентгеновской дифракции и Мессбауэровской спектроскопии для контроля над протеканием процесса транспортного восстановления и изменениями структуры образующихся сульфидов.

## **Благодарности**

1. начальнику аналитического отдела Санкт-Петербургского горного университета В.Г. Поварову за помощь в постановке эксперимента
2. сотрудникам ресурсного центра СПбГУ «Рентгено-дифракционные методы исследования» за высококачественные измерения

## Список литературы

1. Avilov A.S., Gubin S.P., Zaporozhets M.A. Electron crystallography as an informative method for studying the structure of nanoparticles // *Crystallogr. Rep.* 2013. Vol. 58, № 6. P. 788–804.
2. Vaughan D.J., Craig J.R. Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge [Eng.]; New York: Cambridge University Press, 1978. 512 p.
4. Дроздова С.В., Самсонов Г.В. Сульфиды. Москва: Металлургия, 1972.
3. Liang D. et al. A facile synthetic approach for copper iron sulfide nanocrystals with enhanced thermoelectric performance // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, № 20. P. 6265–6268.
4. Wang Y.-H.A., Bao N., Gupta A. Shape-controlled synthesis of semiconducting CuFeS<sub>2</sub> nanocrystals // *Solid State Sci.* 2010. Vol. 12, № 3. P. 387–390.
5. Verma S. et al. Chalcopyrite nanocomposite material for sustainable thermoelectrics // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 53, № 12. P. 120301.
6. Takayama T., Takagi H. Phase-change magnetic memory effect in cation-deficient iron sulfide Fe<sub>1-x</sub>S // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88, № 1. P. 012512.
7. Lyubutin I.S. et al. High-temperature redistribution of cation vacancies and irreversible magnetic transitions in the Fe<sub>1-x</sub>S nanodisks observed by the Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements // *J. Nanoparticle Res.* 2011. Vol. 13, № 10. P. 5507–5517.
8. Yang K. et al. FeS nanoplates as a multifunctional nano-theranostic for magnetic resonance imaging guided photothermal therapy // *Biomaterials*. 2015. Vol. 38. P. 1–9.
- 148
9. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. Москва: Государственное Издательство геологической литературы, 1951.
11. Dekkers M.J., Schoonen A.A. An electrokinetic study of synthetic greigite and pyrrhotite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. Vol. 58, № 19. P. 4147–4153.
12. Lin Z. Mineralogical and chemical characterization of wastes from the sulfuric acid industry in Falun, Sweden // *Environ. Geol.* 1997. Vol. 30, № 3-4. P. 152–162.
13. Menyeh A., O'reilly W. The Magnetization Process In Monoclinic Pyrrhotite (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>) Particles Containing Few Domains // *Geophys. J. Int.* 1991. Vol. 104, № 2. P. 387–399.



14. Enkin R.J. et al. Magnetic hysteresis parameters and Day plot analysis to characterize diagenetic alteration in gas hydrate-bearing sediments // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2007. Vol. 112, № B6. P. n/a – n/a.
15. Tazibt S. et al. Electronic, magnetic and structural properties of neutral, cationic and anionic Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> and Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub> clusters // J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. 2010. Vol. 43, № 16. P. 165101.
16. Beinert H., Holm R.H., Münck E. Iron-Sulfur Clusters: Nature's Modular, Multipurpose Structures // Science. 1997. Vol. 277, № 5326. P. 653–659.
17. Kasama T. et al. Magnetic microstructure of iron sulfide crystals in magnetotactic bacteria from off-axis electron holography // Phys. B Condens. Matter. 2006. Vol. 384, № 1–2. P. 249–252.
18. Power L.F., Fine H.A. The iron-sulfur system. Part 1. The structure and physical properties of the compounds of the low-temperature phase fields // Mineral Science Engng. 1976. Vol. 8. P. 106–128.
19. Dekkers M.J. Some rockmagnetic parameters for natural goethite, pyrrhotite and fine-grained hematite. University of Utrecht, 1988.
20. Snowball I., Torii M. Incidence and significance of magnetic iron sulphides in Quaternary sediments and soils // Quat. Clim. Environ. Magn. Cambridge University Press, 1999.
21. Cisarova I., Skala R., Drabek M. Inversion twinning in troilite // American Mineralogist. 2006. Vol. 91. P. 917–921.
22. Taylor L.A., Williams K.L. Smythite, (Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>11</sub> - A redefinition // American Mineralogist. 1972. Vol. 57. P. 1571.
23. Erd R.C., Evans, Jr. H.T., Richter D.H. Smythite, a new iron sulfide, and associated pyrrhotite from Indiana // American Mineralogist. 1957. Vol. 42. P. 309.
24. Morimoto N. et al. Superstructure and Nonstoichiometry of Intermediate Pyrrhotite // American Mineralogist. 1975. Vol. 60. P. 240–248.
25. Новиков В.Г., Егоров В.К., Соколов Ю.А. Пирротины: Кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения. Москва: Наука, 1988.
26. Lennie A.R. et al. Synthesis and Rietveld crystal structures refinement of mackinawaite, tetragonal FeS // Mineral. Mag. 1995. Vol. 59, № 4. P. 677–683. 149

27. Chang L. Fundamental magnetic properties of Greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>): phd. University of Southampton, 2009. 162 p.
28. Kradinova L.V. et al. Novel zero-gap compounds, magnetics: CuFeS<sub>2</sub> and CuFeTe<sub>2</sub> // *Semicond. Sci. Technol.* 1993. Vol. 8, № 8. P. 1616.
29. Teranishi T. Magnetic and Electric Properties of Chalcopyrite // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1961. Vol. 16, № 10. P. 1881–1887.
30. Hamajima T. et al. Self-consistent electronic structures of magnetic semiconductors by a discrete variational X $\alpha$  calculation. III. Chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 24, № 6. P. 3349–3353.
31. Hu J. et al. A hydrothermal reaction to synthesize CuFeS<sub>2</sub> nanorods // *Inorg. Chem. Commun.* 1999. Vol. 2, № 12. P. 569–571.
32. Pauling L., Brockway L.O. The Crystal Structure of Chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub> // *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 1932. Vol. 82, № 1.
33. Pearce C.I. et al. Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu d<sup>9</sup> and d<sup>10</sup> characteristics // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. Vol. 70, № 18. P. 4635–4642.
34. Pareek S. et al. Mössbauer study on microwave synthesized (Cu,Fe) sulfide composites and correlation with natural mineral—cubanite // *Hyperfine Interact.* 2008. Vol. 186, № 1-3. P. 113–120.
35. Cabri L.J. et al. On the transformation of cubanite // *Can. Mineral.* 1973. Vol. 12, № 1. P. 33–38.
36. Szymański J.T. A refinement of the structure of cubanite, CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // *Z. Für Krist.* 1974. Vol. 140, № 3-4. P. 218–239.
37. Szymanski J.T. The crystal structure of high-temperature CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // *Z. Für Krist.* 1974. Vol. 140, № 3-4. P. 240–248.
38. Chandra U. et al. <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy and electrical resistivity studies on naturally occurring native iron under high pressures up to 9.1 GPa // *American Mineralogist.* 2010. Vol. 95. P. 870–875.
39. McCammon C.A. Equation of state, bonding character, and phase transition of cubanite, CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, studied from 0 to 5 GPa // *American Mineralogist.* 1980. Vol. 80. P. 1–8.
40. Greenwood N.N., Whitfield H.J. Mössbauer effect studies on cubanite (CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) and related iron sulphides // *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* 1968. № 0. P. 1697–1699.

41. Wintenberger M., Lambert-Andron B., Roudaut E. Détermination de la structure magnétique de la cubanite par diffraction neutronique sur un monocristal // *Phys. Status Solidi A*. 1974. Vol. 26, № 1. P. 147–154.
42. Sawada M., Ozima M., Fujiki Y. Magnetic Properties of Cubanite ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ) // *J. Geomagn. Geoelect.* 1962. Vol. 14. P. 107–112.
43. Miyamoto M. et al. A new polymorph of cubanite,  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15, № 7. P. 907–910.
44. Pruseth K.L., Mishra B., Bernhardt H.J. An experimental study on cubanite irreversibility; implications for natural chalcopyrite-cubanite intergrowths // *Eur. J. Mineral.* 1999. Vol. 11, № 3. P. 471–476.
45. Caye R. Isocubanite, a New Definition of the Cubic Polymorph of Cubanite  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  // *Mineral. Mag.* 1988. Vol. 52, № 367. P. 509–514.
46. Шеффер Г. Химические транспортные реакции. Изд. Мир: Москва 1964
47. Vladimir M. Smirnov, Vladimir G. Povarov, Gennadii P. Voronkov, Valentin G. Semenov, Igor' V. Murin<sup>1</sup>, Viktor N. Gittsovich<sup>1</sup> and Boris M. Solid-state water-mediated transport reduction of nanostructured iron oxides// *Journal of Nanoparticle Research* 3: 83–89, 2001.
48. V. G. Povarov. Formation of Bulk and Two-Dimensional Metal Oxide Nanostructures by Transport Reduction// *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 72, No. 7, 2002, pp. 101231016. Vol. 72, No. 7, 2002, pp. 108231087.
49. Л.М.Ковба, В.К.Трунов. Рентгенофазовый анализ-М. :изд. МГУ, 1976 – с.150
50. Семенов В.Г., Панчук В.В. Практическое руководство по спектроскопии ядерного гамма-резонанса. – СПб: Изд-во СПбУ, 2010 – с.78
51. П.Б.Фабричный, К.В.Похолок. Конспект курса лекций для студентов старших курсов и аспирантов химического факультета Мессбауэровская спектроскопия и ее применение для химической диагностики неорганических материалов. –М.: МГУ, 2008, - 142с.
52. Адамсон А.В. Физическая химия поверхностей Изд: Мир: Москва 1979 с.568

## Приложение А

Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов по данным института экспериментальной минералогии Российской Академии Наук:

<i>Название:</i>		<b>Грейгит (GREIGITE)</b>	
<i>Спецификация:</i>		[1], структурный тип – <b>spinel</b>	
<i>Формула:</i>		$\text{Fe}_3\text{S}_4$	
<i>Сингония:</i>		кубическая	
<i>Пространственная группа:</i>		*F d3m	
<i>Параметры ячейки:</i>		a = 9.8760	
<i>Кол-во формульных единиц:</i>	<b>Z</b> = 8	<i>Объем ячейки, Å<sup>3</sup>:</i>	<b>V<sub>c</sub></b> = 963.26
<i>Кол-во атомных позиций на полную ячейку:</i>	<b>P/U</b> = 56	<i>Мольный объем, см<sup>3</sup>/моль:</i>	<b>V<sub>m</sub></b> = 72.53
<i>Кол-во рефлексов для определения структуры:</i>	-	<i>Расчетная плотность, г/см<sup>3</sup>:</i>	<b>ρ</b> = 4.08
<i>R-фактор:</i>	<b>R</b> = 0.0990	<i>Линейный коэффициент поглощения, 1/см:</i>	<b>μ</b> = 362.404
<i>Длина волны для расчетных поликристалл-рентгенограмм:</i>	Co=1.78892	<i>Массовый коэффициент поглощения, см<sup>2</sup>/г:</i>	<b>μ/ρ</b> = 88.873
<i>Тэта-интервал для CPDP:</i>	<b>ТЛ</b> = 1-45		

## Приложение Б

Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов по данным института экспериментальной минералогии Российской Академии Наук:

<i>Название:</i>		<b>Халькопирит (CHALCOPYRITE)</b>	
<i>Спецификация:</i>		[3], структурный тип - <b>chalcopyrite</b> , at 300°K	
<i>Формула:</i>		CuFeS <sub>2</sub>	
<i>Сингония:</i>		тетрагональная	
<i>Пространственная группа:</i>		I 4(-)2d	
<i>Параметры ячейки:</i>		a = 5.2900   c = 10.4217	
<i>Кол-во формульных единиц:</i>	<b>Z</b> = 4	<i>Объем ячейки, Å<sup>3</sup>:</i>	<b>V<sub>c</sub></b> = 291.64
<i>Кол-во атомных позиций на полную ячейку:</i>	<b>P/U</b> = 16	<i>Мольный объем, см<sup>3</sup>/моль:</i>	<b>V<sub>m</sub></b> = 43.92
<i>Кол-во рефлексов для определения структуры:</i>	-	<i>Расчетная плотность, г/см<sup>3</sup>:</i>	<b>ρ</b> = 4.18
<i>R-фактор:</i>	-	<i>Линейный коэффициент поглощения, 1/см:</i>	<b>μ</b> = 383.735
<i>Длина волны для расчетных поликристалл-рентгенограмм:</i>	Co=1.78892	<i>Массовый коэффициент поглощения, см<sup>2</sup>/г:</i>	<b>μ/ρ</b> = 91.843

## Приложение В

Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов по данным института экспериментальной минералогии Российской Академии Наук:

<i>Название:</i>		<b>Кубанит (CUBANITE)</b>	
<i>Спецификация:</i>		[1], структурный тип - <b>cubanite</b>	
<i>Формула:</i>		$\text{CuFe}_2\text{S}_3$	
<i>Сингония:</i>		орторомбическая	
<i>Пространственная группа:</i>		P cmn	
<i>Параметры ячейки:</i>		a = 6.4670   b = 11.1170   c = 6.2310	
<i>Кол-во формульных единиц:</i>	<b>Z</b> = 4	<i>Объем ячейки, Å<sup>3</sup>:</i>	<b>V<sub>c</sub></b> = 447.97
<i>Кол-во атомных позиций на полную ячейку:</i>	<b>P/U</b> = 24	<i>Мольный объем, см<sup>3</sup>/моль:</i>	<b>V<sub>m</sub></b> = 67.46
<i>Кол-во рефлексов для определения структуры:</i>	<b>NR</b> = 3301	<i>Расчетная плотность, г/см<sup>3</sup>:</i>	<b>p</b> = 4.02
<i>R-фактор:</i>	<b>R</b> = 0.0960	<i>Линейный коэффициент поглощения, 1/см:</i>	<b>μ</b> = 358.159
<i>Длина волны для расчетных поликристалл-рентгенограмм:</i>	Co=1.78892	<i>Массовый коэффициент поглощения, см<sup>2</sup>/г:</i>	<b>μ/p</b> = 89.025
<i>Тэта-интервал для CPDP:</i>	<b>T/Λ</b> = 1-45		

## Приложение Г

Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов по данным института экспериментальной минералогии Российской Академии Наук:

<i>Название:</i>		<b>Изокубанит (ISOCUBANITE)</b>	
<i>Спецификация:</i>		[1], at 200°C	
<i>Формула:</i>		$\text{Cu}_{1.33}\text{Fe}_{2.67}\text{S}_4$	
<i>Сингония:</i>		кубическая	
<i>Пространственная группа:</i>		F 4(-)3m	
<i>Параметры ячейки:</i>		a = 5.2960	
<i>Кол-во формульных единиц:</i>	<b>Z</b> = 1	<i>Объем ячейки, Å<sup>3</sup>:</i>	<b>V<sub>c</sub></b> = 148.54
<i>Кол-во атомных позиций на полную ячейку:</i>	<b>P/U</b> = 12	<i>Мольный объем, см<sup>3</sup>/моль:</i>	<b>V<sub>m</sub></b> = 89.47
<i>Кол-во рефлексов для определения структуры:</i>	<b>NR</b> = 144	<i>Расчетная плотность, г/см<sup>3</sup>:</i>	<b>ρ</b> = 4.04
<i>R-фактор:</i>	<b>R</b> = 0.0480	<i>Линейный коэффициент поглощения, 1/см:</i>	<b>μ</b> = 360.013
<i>Длина волны для расчетных поликристалл-рентгенограмм:</i>	Co=1.78892	<i>Массовый коэффициент поглощения, см<sup>2</sup>/г:</i>	<b>μ/ρ</b> = 89.020
<i>Тэта-интервал для CPDP:</i>	<b>Т/Л</b> = 1-45		